

REC'D PCT/PTO 13 OCT 2004



REC'D 15 AUG 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 47 691.8

Anmeldetag: 12. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Georg Gros , Oppenau/DE

Bezeichnung: Gemisch zum Aufbringen eines dünnen polymeren
korrosionsbeständigen verschleißarm umformbaren
Überzugs und Verfahren zum Herstellen dieses
Überzugs

IPC: C 09 D, C 23 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Wehmayr

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**Gemisch zum Aufbringen eines dünnen polymeren korrosionsbeständigen
verschleißarm umformbaren Überzugs und Verfahren zum Herstellen dieses
Überzugs**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch zum Aufbringen eines dünnen
5 polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch
leitfähigen oder halbleitenden Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere eine
metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, die gegebenenfalls vorher mit Zink
oder einer Zink-haltigen Legierung überzogen und anschließend gegebenenfalls mit
einer Vorbehandlung beschichtet wurde. Der Überzug soll insbesondere als
Schweißprimer dienen.

Heute werden in Großserie Schweißprimer der 1. Generation im Automobilbau
eingesetzt, die aus Gründen des Korrosionsschutzes chromhaltig sind, weil es bis
heute sehr schwierig ist, im Korrosionsschutz gleichwertige und zugleich
umweltfreundlichere Bestandteile anstelle von Chrom-haltigen Verbindungen
15 einzusetzen. Die zum elektrischen Schweißen erforderliche elektrische Leitfähigkeit
der etwa 2,5 bis 9 μm dicken polymeren Beschichtungen wird durch einen sehr
hohen Gehalt an pulverigem metallischen Zink eingebettet in einer polymeren
Matrix erworben. Aufgrund von Feuchtigkeit in jeder polymeren Beschichtung neigt
jedoch metallisches Zink schnell zur Oxidation unter Bildung von weißen
Ausblühungen (Weißrost). Durch die Oxidation des Zinkpulvers kann sich jedoch
die korrosionsschützende Wirkung und die elektrische Leitfähigkeit des
metallischen Zinks allmählich mit fortschreitender Weißrostbildung aufbrauchen. An
die begrenzt korrosionsbeständigen Schweißprimer der 1. Generation werden auch
bezüglich der elektrischen Schweißbarkeit nur gewisse Anforderungen gestellt: Es
25 genügt, wenn von einem Schweißautomaten 600 Schweißpunkte durch zwei
aufeinander liegende, beidseitig beschichtete Stahlbleche von etwa 0,5 bis 2,0 mm
Dicke gesetzt werden können, bevor die Schweißelektroden neu bearbeitet oder
ausgetauscht werden. Der Aufbau der Beschichtungen auf den Stahlblechen
umfaßt dabei typischerweise zuerst eine Schicht von Zink oder einer Zinklegierung
30 von etwa 2 bis 7,5 μm Dicke, darauf eine Vorbehandlungsschicht von etwa 0,01 bis

1,0 µm Dicke und schließlich eine Schweißprimerschicht von einer Dicke von deutlich unter 10 µm Dicke. Es sind daher bei jeweils 3 verschiedenen, übereinander aufgetragenen, jeweils doppelseitigen Beschichtungen insgesamt 2 Bleche mit 12 Schichten bei jedem Schweißpunkt durchzukontaktieren und eine gute Schweißverbindung herzustellen, was eine hohe Anforderung ist.

An Schweißprimerbeschichtungen der 2. Generation werden für den Einsatz im Automobilbau jedoch weitaus höhere Anforderungen gerichtet: 1.) Die Korrosionsbeständigkeit eines Flansches aus zwei Blechen soll trotz Chromfreiheit etwa um den Faktor drei höher sein, da hier das erfolgreiche Durchstehen eines extrem aggressiven Korrosionsschutz-Wechseltests nach VDA 621-415 mit 20 anstelle nur 10 Zyklen à jeweils einer Woche Dauer mit Salzsprühtests, Kondenswassertests und Rekondensieren ohne das Erscheinen von Rotrost gefordert wird. Über die Testdauer von 20 Wochen wirkt sich der Test progressiv stärker aus. 2.) Beim elektrischen Schweißen soll die mit einem Schweißautomaten erreichbare Zahl an Schweißpunkten entsprechend bei mindestens 1200 statt nur bei 600 liegen, bevor die Schweißelektroden ausgetauscht oder nachgearbeitet werden. 3.) Für die in immer stärkerem Ausmaß im Automobilbau genutzte Klebtechnik anstelle des Schweißens ist es erforderlich, daß die Anforderungen an die Haftfestigkeit zwischen Unterlage und Zink-haltiger Beschichtung, zwischen Zink-haltiger Beschichtung und Vorbehandlungsschicht, zwischen Vorbehandlungsschicht und Schweißprimerschicht sowie zwischen Schweißprimerschicht und Klebeschicht auch mindestens genau so hoch sind wie bei der 1. Generation der Schweißprimer, wobei die 1. Generation der Schweißprimer oft dünner aufgetragen wird (2,5 bis 3 µm, aber dann frei von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln) als die absehbare 2. Generation der Schweißprimer aus Gründen der hohen Korrosionsanforderungen und mit der Schichtdicke auch die Haftfestigkeitsanforderungen wachsen. 4.) Außerdem wäre es vorteilhaft, wenn der Schweißprimer sich auch bei anderen Arten des Schweißens anstelle des Widerstandsschweißens hervorragend bewähren würde, da auch am Einsatz alternativer Schweißtechnik intensiv gearbeitet wird. Hierbei wird gehofft, daß mit

der 2. Generation der Schweißprimer auch die arbeitsintensive und kostspielige Hohlraumversiegelung und ggf. auch die Nahtabdichtung entfallen kann.

5 Außerdem ist es erforderlich, daß mit Schweißprimer beschichtete Bleche, die im Automobilbau verarbeitet werden, auch in stärkerem Ausmaß problemlos umgeformt werden können. Hierbei ist insbesondere ein verschleißarmes Börteln, Umbörteln, Tiefziehen oder/und Verpressen in großen Pressen erforderlich, bei dem das entsprechende Werkzeug nicht zu stark und zu schnell abgearbeitet wird und die Schweißprimerbeschichtung nicht zerstört, abgetragen, abgerissen oder ernsthaft beschädigt werden darf. Das betrifft insbesondere die in einer organischen Matrix eingebundenen anorganischen Anteile im Schweißprimer.

15 Die Publikationen des Standes der Technik zu elektrisch leitfähigen, mindestens ein Harz enthaltenden und gegebenenfalls schweißbaren Beschichtungen beschreiben oft den Einsatz von Graphit, Ruß, Aluminium, Nickel, Zink oder/und Ferrolegierungen wie z.B. Eisenphosphiden auf Basis von Gemischen aus FeP, Fe₂P und offenbar nicht vermeidbaren Verunreinigungen. Üblicherweise wird bei den Eisenphosphiden von Ferrophos[®]-Pulvern der Occidental Chemical Corp. (=OxyChem, vormals Hooker Chem. and Plastics Corp.) ausgegangen, bei denen die Qualitäten HRS 2132 bzw. HRS 3095 eine mittlere Partikelgröße von 3,3 µm bzw. 2,8 µm nach Herstellerangaben aufweisen, aber einen erheblichen Anteil Überkorn enthalten, der an dem Partikelgrößendurchgangswert d₉₉ von 16 µm bzw. 12 µm erkennbar ist. Alle der Anmelderin bekannten Publikationen, die Eisenphosphid als Zusatz für Beschichtungsgemische benennen, gehen von diesen Ferrophos[®]-Pulvern aus. Diese Pulverqualitäten werden offensichtlich bei allen diesen Publikationen ungemahlen eingesetzt, denn Mahlungen werden bestenfalls 25 in einem Gemisch aus mindestens drei Komponenten vorgenommen, wobei oft das Untermischen im Vordergrund steht, aber die Korngrößen kaum oder gar nicht verringert werden sollten. Die Mahlungen für die Herstellung von Lacken und ähnlichen Beschichtungen sind bekanntermaßen oft nur Mischverfahren oder vergleichsweise schwache Mahlungen, zumal sie meistens in einer organischen

5 Suspension mit einem vergleichsweise geringen Eisenphosphidgehalt vorgenommen werden. Da Eisenphosphide hart und spröde sind, erfordern sie eine kräftige Mahlung ohne Anwesenheit jeglicher oder in Anwesenheit von möglichst wenigen, die Mahlwirkung beeinträchtigenden Substanzen. Außerdem ist die Mahlung von feinteiligen Phosphiden nicht ungefährlich.

15 US 6,008,462 lehrt flüssige Beschichtungszusammensetzungen für schweißbare, Seewasserfeste Primer mit einem Gehalt an metallischen Eisenpartikeln. In der Beschreibungseinleitung dieser Patentschrift werden Probleme beschrieben, die bei der Verwendung von Eisenphosphiden in Primerbeschichtungen auftreten und die ähnlich auch in US 5,260,120 angeführt werden: Hierzu gehören die außerordentlich abrasive Wirkung der Eisenphosphidpartikel bei Werkzeugen und der hohe Reibungskoeffizient derartiger Beschichtungen. Diese Probleme werden in diesen Publikationen gelöst, indem Eisenpartikel anstelle von Eisenphosphidpartikeln in der Primerbeschichtung eingesetzt werden oder indem zusätzlich auf die Eisenphosphidpartikel enthaltende Beschichtung ein dünner polymerer Topcoat
15 aufgebracht wird, der die Schweißbarkeit der derart beschichteten Bleche nicht zu sehr beeinträchtigen soll.

US 4,889,773 beschreibt Elektroden zum Widerstandsschweißen, die eine Beschichtung aus Binder und mindestens einem Phosphid, vorzugsweise auf Basis von Eisenphosphiden. Diese Beschichtung zielt nicht auf die hohen Anforderungen von Schweißprimer-Beschichtungen.

US 4,110,117 lehrt Zink, aliphatische Polyolsilicate und teilweise auch Eisenphosphid enthaltende Beschichtungszusammensetzungen.

25 US 4,011,088 schützt rein anorganische Beschichtungen auf Basis von Eisenphosphid- oder/und Nickelphosphidpartikeln, die in wasserlöslichem Silicatbinder eingebettet sind.

US 3,884,705 lehrt Beschichtungen, die neben sog. Ferrolegierungen wie Eisenphosphidgemischen erhöhte Anteile an Korrosionsschutzpigmenten und ggf. auch Zinkstaub enthalten.

WO 96/29372 betrifft Zusammensetzungen, die neben Bindeharz Zink, Graphit und ggf. weitere Komponenten wie z.B. Eisenphosphid enthalten.

Bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von Schweißprimer-Beschichtungen auf metallischen Substraten, bei denen die Schweißprimer-Beschichtung eine Dicke von weniger als 9 µm haben soll, ist es aufgefallen, daß Eisenphosphid-Überschicht nicht nur zu einer inhomogen erscheinenden Beschichtung führt, sondern auch störende, hoch aus der Beschichtung herausragende Spitzen bildet und beim Umformen zu starkem Verschleiß Anlaß gibt. Erste Umformversuche unter Einsatz von ungemahlen zugesetzten Eisenphosphid-Pulverqualitäten zeigten einen erheblichen Abrieb und eine mangelnde Eignung zum Umformen in der Serienfertigung.

Der Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 102 17 624 eingereicht am 20.04.2002, wird insbesondere bezüglich der Zusammensetzungen, Prüftechniken, Eigenschaften, Verfahrensvarianten und Ausführungsbeispiele ausdrücklich in diese Anmeldung einbezogen.

Es bestand die Aufgabe, Beschichtungen vorzuschlagen, die für die verschleißarme Umformung z.B. von Stahlblechen, wie sie beispielsweise in der Automobilindustrie verarbeitet werden, in der Serienfertigung geeignet sind. Diese Beschichtungen sollen trotz der ein- oder sogar beidseitigen Beschichtung z.B. 1.) mit Zink oder einer Zink-haltigen Legierung, 2.) mit einer dünnen Vorbehandlungsschicht, die einen Korrosionsschutz sowie einen Haftgrund für den nachfolgenden Primer darstellt, und 3.) mit einer 0,5 bis 10 µm dicken Schweißprimer-Beschichtung ausreichend elektrisch leitfähig sein, um gut schweißbar zu sein. Die aufgetragene Schweißprimer-Beschichtung soll schwere Umformungen wie mit einem Tiefziehen

eines Bleches von mehr als 10 cm teilweise über engere Radien und stärker auch in Pressrichtung wie es in der Automobilindustrie an Stahlblechen z.B. für Motorhauben und andere Karosserieteile üblich ist, beschädigungsfrei oder möglichst beschädigungsarm überstehen können, wobei der Schweißprimer-Film weder abreißen, noch in größerer Fläche abgetragen werden darf. Das Verfahren zum Herstellen der Schweißprimer-Beschichtung soll außerdem möglichst einfach, serientauglich und kostengünstig sein. Die trockenen Beschichtungen sollen eine Schichtdicke von 6 μm oder noch deutlich geringeren Dicken aufweisen, insbesondere, um die Kosten der Beschichtungen zu senken.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Gemisch zum Aufbringen eines dünnen polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungsschicht vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch A) einen Gehalt an elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Elementen/Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe von a) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln mit einer Partikelgrößenverteilung mit einem d_{80} -Durchgangswert $\leq 6 \mu\text{m}$, gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments, wobei jedoch nicht nur elektrisch leitfähige oder/und halbleitende Substanzen auf Basis nur von Partikeln von Eisenphosphid oder/und metallischem Zink sowie gegebenenfalls von bis zu 5 Gew.-% von Graphit oder/und Molybdändisulfid verwendet werden, von b) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden polymeren Verbindungen wie z. B. Polyanilinen bzw. deren Derivaten und von c) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Amin- oder/und Ammonium-haltigen Verbindungen enthält sowie B) mindestens ein Bindemittel gegebenenfalls einschließlich Reaktivverdünner(n) und C) jeweils mindestens einen Vernetzer oder/und mindestens einen Photoinitiator sowie D) gegebenenfalls auch jeweils mindestens eine Komponente ausgewählt aus d) nachvernetzenden Verbindungen wie z.B. Isocyanaten, blockierten

Isocyanaten, Isocyanuraten, Melaminharznen oder/und deren Derivaten, e) Additiven, f) Korrosionsschutzpigmenten wie z.B. Phosphaten, Phosphosilicaten oder/und Silicaten, g) nicht in Partikelform vorliegenden Korrosionsinhibitoren sowie gegebenenfalls E) organisches Lösemittel oder/und Wasser, wobei die Summe der Gewichtsanteile aller leitfähigen oder/und halbleitenden Elemente/Verbindungen A) 0,5 bis 70 Gew.-% beträgt und der Gehalt an den elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) hiervon mit einer Partikelgrößenverteilung mit einem d_{80} -Durchgangswert $\leq 6 \mu\text{m}$ 0 bis 60 Gew.-% bezogen jeweils auf den Naßlack bezogen beträgt. Basis ist hierfür vorzugsweise eine Präparation der Suspension, wie sie bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben wird.

Die Unterlage kann insbesondere eine aus Stahl, aus Edelstahl, aus mindestens einer Aluminium- oder/und Magnesiumlegierung sein, wobei es sich um Bleche, Platten, Stangen bzw. kompliziert geformte Teile oder bereits gefügte Komponenten handeln kann. Vorzugsweise handelt es sich um Bleche aus einer Aluminiumlegierung oder aus einem Stahl.

Der Überzug kann in beliebigem Umfang auf die Unterlage aufgebracht werden, z.B. nur auf eine oder auf beide Seiten z.B. eines Bleches, gegebenenfalls einschließlich mindestens einer Kante oder aber nur in bestimmter Breite oder in bestimmtem Muster, so daß z.B. Randbereiche hiermit unbeschichtet bleiben können.

Die elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) sind wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie dienen unter anderem als Barrierepartikel, ohne selber besonders korrosionsbeständig sein zu müssen. Dennoch ist es bevorzugt, daß die Partikel a) chemisch etwas stabiler oder/und stärker korrosionsbeständig sind, insbesondere gegenüber Wasser und schwach basischen Medien.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält jedoch vorzugsweise nicht nur elektrisch leitfähige oder/und halbleitende Substanzen ausgewählt aus solchen auf Basis von Aluminium, Eisenphosphid, Graphit, Molybdänsulfid oder/und Zink,

sondern besonders bevorzugt auch mindestens eine weitere derartige Partikelart. Unter dem Begriff Eisenphosphid werden die verschiedenen stöchiometrisch unterschiedlichen Fe-P-Phasen zusammengefasst unabhängig von ihrer jeweiligen Zusammensetzung.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Summe der Gewichtsanteile aller Elemente/Verbindungen A) vorzugsweise 0,8 bis 66 % der Gewichtsanteile bezogen auf Feststoffgehalt im Nasslack betragen, besonders bevorzugt mindestens 1,5 % bzw. mindestens 4,5 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 8 % bzw. mindestens 14 %, insbesondere mindestens 26 % bzw. besonders bevorzugt höchstens 60 % bzw. höchstens 54 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 48 % bzw. höchstens 42 %, insbesondere höchstens 36 %.

- 15 Für Beschichtungen insbesondere mit einer durchschnittlichen Schichtdicke im Bereich von 2 bis 4 μm beträgt die Summe der Gewichtsanteile aller Elemente/Verbindungen A) vorzugsweise 0,5 bis 56 % der Gewichtsanteile bezogen auf Feststoffgehalt im Nasslack, besonders bevorzugt mindestens 1 % bzw. mindestens 2,5 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 4 % bzw. mindestens 8 %, insbesondere mindestens 12 % bzw. besonders bevorzugt höchstens 50 % bzw. höchstens 44 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 38 % bzw. höchstens 32 %, insbesondere höchstens 26 %.

- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Summe der Gewichtsanteile aller Partikel a) vorzugsweise 0,5 bis 56 % der Gewichtsanteile bezogen auf Feststoffgehalt im Nasslack ausmachen, besonders bevorzugt mindestens 1,5 % bzw. mindestens 4,5 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 8 % bzw. mindestens 14 %, insbesondere mindestens 26 % bzw. besonders bevorzugt höchstens 50 % bzw. höchstens 44 %, ganz besonders bevorzugt höchstens 38 % bzw. höchstens 32 %, insbesondere höchstens 26 %. Je geringer der Anteil der harten Partikel a) im Gemisch ist, desto eher kann es bevorzugt sein, besser elektrisch leitfähige Partikel a) mit einer höheren elektrischen Leitfähigkeit einzusetzen.

Andererseits kann mit abnehmender Schichtdicke des Trockenfilms sukzessive eher auf einen geringeren Anteil elektrisch leitfähiger oder/und halbleitender Bestandteile bzw. auch eher auf weniger stark leitfähige Anteile wie z.B. halbleitende Bestandteile übergegangen werden. Denn bei einer Schweißprimer-
5 Filmdicke von ca. 0,5 µm ist die Durchschweißbarkeit auch ohne Gehalt elektrisch leitfähiger Bestandteile gewährleistet, aber bei dieser Filmdicke ist die Korrosionsbeständigkeit, Haftfestigkeit und Beständigkeit gegen harte Umformungen unabhängig von möglichen Partikelgehalten und auch ohne Partikelgehalt nicht gewährleistet.

Zu diesen Partikeln a) können drei Klassen von Partikeln gehören:

- Harte, oft elektrisch gut leitende Partikel,
- Weiche oder sehr weiche, oft gleitfähige Partikel,
- Metallische Partikel.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können die elektrisch leitfähigen oder/und
15 halbleitenden Partikel a) Substanzen auf Basis von Verbindungen bzw. Gemischen von Verbindungen mit oder von Spinellen wie z.B. Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , FeMn_2O_4 oder/und weiteren Substanzen auf Basis von Boriden, Carbiden, Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Silicaten, Siliciden bzw. elektrisch leitfähig beschichteten Partikeln oder/und deren Mischung bzw. deren gemeinsamer Verbindung, und gegebenenfalls weitere metallische Partikel einschließlich Legierungen oder/und Ruß enthalten ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Niob, Silber, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn, Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel-, Niob-, Silber-, Tantal-, Titan-, Vanadium-, Wolfram-, Zink- oder/und Zinn-haltigen Legierungen, insbesondere Oxide im
25 wesentlichen auf Basis von Spinellen vorzugsweise von Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Vanadium, Titan oder/und Zink oder/und im wesentlichen auf Basis von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Oxiden mit unterstöchiometrischem Sauerstoffgehalt wie z.B. $\text{TiO}_{1,95}$, oder/und insbesondere Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium,
30 Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium,

Wolfram, Zink oder/und Zinn, insbesondere auf Basis von Phosphiden, vorzugsweise auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zinn-haltigen Phosphiden. Als elektrisch leitfähig beschichtete Partikel sind insbesondere solche geeignet, die eine elektrische Leitfähigkeit mindestens von metallischem Zink aufweisen, insbesondere mit Graphit, Ruß, einer sonstigen Kohlenstoffart, elektrisch leitfähigem Metall, Eisenoxid, Antimon- oder/und Zinnverbindung(en) beschichtete Partikel.

Die elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) sind unter anderen insbesondere ausgewählt aus solchen auf Basis von Borid, Carbid, Oxid, Phosphid, Phosphat, Silicat oder/und Silicid. Sie werden hier als „hart“ gekennzeichnet und sind vorzugsweise derartige Verbindungen auf Basis von Aluminium, Chrom, Eisen, Kalzium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lanthanid, Molybdän, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn oder/und Zirkonium. Diese Partikel sind meistens recht hart und oft von besserer elektrischer Leitfähigkeit. Ihre elektrische Leitfähigkeit kann gegebenenfalls wesentlich auf einem besonderen Dotierungszusatz oder/und Gehalt an einer weiteren, besser elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Phase oder/und an einer besser elektrisch leitfähigen Beschichtung beruhen. Besonders bevorzugte Substanzen sind Eisenphosphat, Manganphosphat, Nickelphosphat, Zinkphosphat oder/und weitere Phosphate auf Basis von Aluminium, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Zink oder/und weiteren Übergangsmetallen, Phosphide auf Basis von Eisen, Mangan, Molybdän, Nickel, Titan, Zirkonium oder/und gegebenenfalls weiteren Übergangsmetallen, Boride auf Basis von Titan oder/und anderen Übergangsmetallen, Carbide wie z.B. Borcarbid, Siliciumcarbid und Vanadiumcarbid bzw. Silicide wie z.B. auf Basis von Molybdän, Nitride wie z.B. Titanitrid oder/und von anderen Übergangsmetallen.

Besonders bevorzugt sind hierbei Oxide hoher elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Oxide mit einer Strukturchemie auf Basis von mindestens einem Spinell wie z.B. Fe_3O_4 oder $(\text{Cu,Fe,Mn,Ni,Ti,Zn})_3\text{O}_4$, auf Basis von mindestens einem Oxid mit einem unterstöchiometrischen Sauerstoffgehalt und von

- vergleichsweise hoher elektrischer Leitfähigkeit wie z.B. SnO_{2-x} oder TiO_{2-x} mit x z.B. im Bereich von 0,02 bis 0,25 bzw. auf Basis von mindestens einem Phosphid, das insbesondere durch Wasser und verdünnte Säuren nur wenig oder nicht angegriffen werden kann und eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist. Der
- 5 Graphit ist vorzugsweise mikrokristallin und weist insbesondere mehr als 97,0 Gew.-% C auf.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann auch dadurch gekennzeichnet sein, dass die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikeln a) eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,1 bis 4,5 μm aufweist, insbesondere im Bereich von 0,2 bis 3,5 μm .

- Vorzugsweise beträgt der Anteil an elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikeln innerhalb der Mischung der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) 0 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% bzw. besonders
- 15 bevorzugt höchstens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 50 Gew.-%. Bei einem höheren Anteil an elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikeln a) im Gemisch wird oft ein härterer, festerer, elektrisch leitfähigerer und meistens auch chemisch stabilerer Überzug erreicht, während mit einem niedrigen Anteil an elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikeln a) im Gemisch eher ein weicherer, weniger fester, u.U. schwächer elektrisch leitfähiger Überzug erzielt wird.

- Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-% der elektrisch leitfähigen oder/und
- 25 halbleitenden Partikel a) solche von höherer elektrischer Leitfähigkeit und höherer Härte sein, vor allem Oxide oder/und Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn sein, einschließlich unterstöchiometrisch Sauerstoff enthaltenden Oxiden mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit,

insbesondere Oxide oder/und Phosphide auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zink-haltigen Verbindungen bzw. deren Gemische.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) auf Basis von Borid, Carbid, Phosphat, Silicat und Silicid nicht mehr als 80 Gew.-% aller elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a), besonders bevorzugt nicht mehr als 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 50 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 35 Gew.-%. Jedoch kann es bevorzugt sein, den Anteil an Eisenoxidpigment, insbesondere wie es in der Lackindustrie bekannt ist, auf Gehalte von bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt auf bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt auf bis zu 5 Gew.-%, insbesondere auf gar keinen solchen Pigmentgehalt, einzustellen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln innerhalb der Mischung der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-% betragen, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-% bzw. besonders bevorzugt höchstens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt höchstens 80 Gew.-%.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Sulfiden, Seleniden und Telluriden im Gemisch nicht mehr als 5 Gew.-% bzw. besonders bevorzugt nicht mehr als 3,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Nasslack. Falls Substanzen aus den elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) ausgewählt werden, die weniger korrosionsbeständig sind, insbesondere im alkalischen Bereich, sollte ihr Gehalt nicht zu hoch sein oder sogar Null sein. Bei einem hohen Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln im Gemisch wird oft ein sehr gut gleitfähiger, flexibler, weicherer Überzug gebildet, während mit einem besonders niedrigen Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln im Gemisch oft ein härterer, festerer und meistens auch besser elektrisch leitender Überzug eingestellt wird.

Die anorganischen, gleitfähigen Partikel ausgewählt aus den elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) sind vorzugsweise solche mit sehr guten Gleiteigenschaften. Sie sind wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie weisen vorzugsweise Partikel mit im wesentlichen flächiger (Plättchen) oder länglicher Ausdehnung (Nadeln, Lineale) oder/und im wesentlichen entsprechende Aggregate auf. Insbesondere sind es solche auf Basis von Graphit oder/und Chalkogenid wie Sulfid, Selenid bzw. Tellurid, besonders von Graphit, Antimon-haltigem, Mangan-haltigem, Molybdän-haltigem, Wismut-haltigem, Wolfram-haltigem oder/und Zinn-haltigem Chalkogenid, vor allem von Mangansulfid, Molybdändisulfid, Wolframdisulfid oder/und Zinnsulfid bevorzugt. Sie können auch z.B. mit Kohlenstoff bzw. Graphit beschichtet sein. Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können sie vorwiegend oder gänzlich aus Graphit, Sulfid, Selenid oder/und Tellurid bestehen, insbesondere aus Graphit, Antimon-haltigem Sulfid, Zinn-haltigem Sulfid, Molybdänsulfid oder/und Wolframsulfid. Es können jedoch auch Elemente wie Kupfer bzw. Legierungen z.B. von Kupfer, Zink oder anderen Metallen hierzu ausgewählt werden.

Vielfach schauen die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel, wenn sie im Vergleich zur Trockschichtdicke des Films große Partikeldurchmesser zeigen und bis zum Auftragen der Beschichtung nicht stärker mechanisch beansprucht werden, zu einem gewissen Anteil aus der Beschichtung heraus und können bei der mechanischen Beanspruchung der Beschichtung wie z.B. beim Reiben oder Umformen schnell zerkleinert werden, wobei diese Partikel als Schmiermittel allein für sich oder in Kombination mit gegebenenfalls vorhandenen Anteilen an Öl wie z.B. Tiefziehöl helfen. Daher kann es bevorzugt sein, unter den elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel eher größer als die anderen Partikel a) auszuwählen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,1 bis 20 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 18 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich

bis 15 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 12 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 1 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 3 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 5 μm .

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{80} im Bereich von 1 bis 25 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 21 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 16 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 12 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 1,5 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 3,5 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 5 μm .

- Als Teilchenform der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel sind Plättchen bevorzugt. Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die mittlere
- 15 Partikelgröße d_{50} der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 1,5 bis 7 größer sein als die mittlere Partikelgröße d_{50} der übrigen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a), vorzugsweise um den Faktor 2 bis 6 größer, besonders bevorzugt um den Faktor 3 bis 5 größer.

- Die metallischen Partikel als dritte Teilgruppe der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) sind vorzugsweise ausgewählt aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Wolfram, Zink, Zinn, Zirkonium oder/und mindestens einer mindestens ein solches Metall enthaltenden Legierung - intermetallische Verbindungen sind grundsätzlich im Sinne dieser
- 25 Anmeldung im Begriff Legierungen umfaßt - wie z.B. Ferrolegierungen wie u.a. FeCr, FeMn, FeSi bzw. FeTi, Stahl, Bronze bzw. Messing. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, anstelle der oft korrosionsempfindlichen Metalle wie z.B. Aluminium, Kupfer und Zink Legierungen dieser Elemente auszuwählen, die insbesondere bezüglich Korrosionsbeständigkeit geeignet sind wie z.B. ZnMg-Legierungen.

Insbesondere werden keine oder keine sehr hohen Gehalte an Ferrolegierungen außer auf Basis von Eisenphosphid zugesetzt, vor allem nicht mehr als 80 Gew.-%, nicht mehr als 55 Gew.-% oder nicht mehr als 40 Gew.-% Anteil an allen Elementen/Verbindungen A). Alternativ können die Metallpartikel oder/und
5 Legierungspartikel auch beschichtet sein, wobei die Partikelbeschichtung die Korrosionsbeständigkeit oder/und die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern helfen kann. Sie sind wasserunlöslich oder besonders schwer wasserlöslich. Vorteilhafterweise weisen sie eine geringe Härte und hohe Duktilität auf.

Vorteilhafterweise sind in vielen Ausgestaltungen nicht mehr als 75 Gew.-% aller Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) solche ausgewählt aus Metallen und Legierungen, insbesondere nicht mehr als 58 Gew.-% bzw. nicht mehr als 46 Gew.-%. Vorzugsweise ist der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln in dem Gemisch gleich groß oder größer als der Anteil an Metallen bzw. Legierungen oder/und Ruß.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln einschließlich Legierungspartikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d_{80} im Bereich von 0,05 bis 6 μm aufweisen, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 5 μm , vorzugsweise in einem Bereich bis 4,5 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 4 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,5 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,8 μm . Hierbei werden höhere Gehalte bevorzugt nur für weichere Bestandteile gewählt. Andererseits können Partikel aus Graphit oder/und Ruß bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d_{80} im Bereich von 0,01 bis 25 μm aufweisen.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von metallischen Partikeln einschließlich Legierungspartikeln, Graphit oder/und Ruß bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,01 bis 10 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 8 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 5 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich

5 bis 4 µm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,1 µm, besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,5 µm. Als Teilchenform der metallischen Partikel (einschließlich Legierungen), Graphit oder/und Ruß sind ebenfalls Plättchen
5 bevorzugt. Hierbei können auch Nanopartikel eingesetzt werden. Es ist insbesondere bevorzugt, dass mindestens ein Teil dieser metallischen Partikel aus Legierungspartikeln bestehen, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% aller dieser metallischen Partikel, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, vor allem gänzlich aus Legierungspartikeln bestehen, wobei die Legierungen vorzugsweise nur aus Aluminium-, Magnesium-, Titan- oder/und Zink-haltigen Legierungen bestehen, die deutlich korrosionsbeständiger sind als Aluminium, Magnesium, Titan, Zink bzw. ein anderes Metall, das Hauptbestandteil dieser Legierung ist.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die mittlere Partikelgröße d_{50} der metallischen Partikel einschließlich Legierungspartikeln, Graphit oder/und Ruß bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 0,1 bis 4 größer sein als die mittlere Partikelgröße d_{50} der elektrisch leitfähigen, harten Partikel, vorzugsweise um den Faktor 2 bis 6 größer, besonders bevorzugt um den Faktor 3 bis 5 größer.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann der Anteil an metallischen Partikeln einschließlich Legierungspartikeln, Graphit oder/und Ruß in der Mischung von allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) insbesondere 0 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Nasslack betragen. Vorzugsweise beträgt dieser Anteil mindestens 0,1 Gew.-% bzw. höchstens 70 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Nasslack, besonders
25 bevorzugt mindestens 1 Gew.-% bzw. höchstens 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-% bzw. höchstens 60 Gew.-%.

Bei einem hohen Anteil an metallischen Partikeln einschließlich Legierungspartikeln, Graphit bzw. Ruß in der Mischung von allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) wird meistens ein

weicherer, oft schwächer elektrisch leitfähiger und meistens auch weniger chemisch stabiler Überzug ausgebildet, während mit einem besonders niedrigen Anteil an metallischen Partikeln bzw. Ruß im Gemisch oft ein härterer, festerer, meistens elektrisch leitfähigerer und vielfach chemisch stabilerer Überzug erzielt wird.

Die mindestens eine Substanz oder mindestens eine von mehreren Substanzen aus der Kategorie der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) weist im massiven Zustand bei Raumtemperatur vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens $1000 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, besonders bevorzugt von höchstens $500 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, ganz besonders bevorzugt von höchstens $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ auf. Insbesondere kann der elektrische Widerstand nicht geringer oder bei Filmen unter $5 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke nicht um mehr als 2 Zehnerpotenzen geringer sein als der von handelsüblichen Eisenphosphidgemischen auf Basis FeP und Fe_2P einschließlich Verunreinigungen.

Die elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) brauchen jedoch keine hochwertigen Gleiteigenschaften aufzuweisen. Zumindest ein Teil der unter den elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) beteiligten Partikelarten zeigt vorzugsweise eine Härte nach Moh's gemessen an großen Kristallen oder an kompakten Komponenten von mindestens 3, vorzugsweise von mindestens 4 oder mindestens 4,5, besonders bevorzugt von mindestens 5, insbesondere von mindestens 5,5.

Vorzugsweise beträgt der Durchgangswert d_{80} der Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) nicht mehr als $5,5 \text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt nicht mehr als $5 \text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als $4,5$ oder $4 \text{ }\mu\text{m}$, vor allem nicht mehr als $3,5$ oder $3 \text{ }\mu\text{m}$. Vorteilhafterweise liegt der Durchgangswert d_{80} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) im Bereich von $0,5$ bis $5,8 \text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von mindestens $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. bis zu $4,5 \text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von mindestens $1,8 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. bis zu $3,5 \text{ }\mu\text{m}$, vor allem im Bereich von mindestens $2 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. bis zu $4 \text{ }\mu\text{m}$.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) insbesondere eine mittlere Partikelgröße d_{50} von nicht mehr als $2,6\text{ }\mu\text{m}$ oder nicht mehr als $2,2\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen; diese liegt vorzugsweise im Bereich von $0,1$ bis $2,5\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders im Bereich von $0,2$ bis $2\text{ }\mu\text{m}$. Vorzugsweise liegt sie in einem Bereich bis $1,8\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt in einem Bereich bis $1,6\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis $1,4\text{ }\mu\text{m}$ bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Als Teilchenform der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel sind Plättchen, linealförmige oder/und im wesentlichen isometrische Partikel bevorzugt.

Vorteilhafterweise beträgt die Größe der Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) bezogen auf den Durchgangswert d_{10} nicht mehr als $1,5\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere nicht mehr als $1,2\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als $0,8\text{ }\mu\text{m}$.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) vorzugsweise eine steile Partikelgrößenverteilung aufweisen, bei der der Durchgangswert d_{80} zum Durchgangswert d_{10} höchstens den Faktor 12 aufweist. Dieser Faktor beträgt insbesondere höchstens den Faktor 11, besonders bevorzugt von höchstens 10, ganz besonders bevorzugt von höchstens 9, vor allem von höchstens 8.

Bei allen Partikelgrößenbestimmungen ab $0,3\text{ }\mu\text{m}$ mittlerer Partikelgröße ist von Verteilungen gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments auszugehen. Die Suspension mit den zu messenden Partikeln wurde hierbei entsprechend den Angaben in den Beispielen und Vergleichsbeispielen vorbereitet. Bei Bestimmungen unter $0,3\text{ }\mu\text{m}$ mittlerer Größe sind bevorzugt Messungen bzw. Auswertungen an Fotos heranzuziehen, die mit einem Rasterelektronenmikroskop an auf einem Träger gut verteilten Teilchen gewonnen werden. Hierbei sollen die Partikel bei stärker als Agglomerate erkennbaren Anlagerungen getrennt als viele Einzelteilchen und nicht als einzelne Agglomerate

gezählt und mindestens 400 Partikel berücksichtigt werden, um näherungsweise Verteilungen ermitteln zu können.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) vorzugsweise allein für sich vermahlen. Das Vermahlen
5 kann hierbei für jede Partikelart a) getrennt oder in Teilgemischen oder in einer Gesamtmischung aus allen Arten von Partikeln a) erfolgen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beim Mahlen der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) vorwiegend das Überkorn zerkleinert werden, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung entsteht. Eine steile Partikelgrößenverteilung insbesondere der harten Pulver a), wenn diese einen hohen Anteil der Pigmentierung ausmachen, trägt wesentlich zu einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung bei. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch das Mahlen der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) eine engere Partikelgrößenverteilung eingestellt
15 wird, insbesondere dann, wenn die feinsten Teilchen kaum zerkleinert werden oder wenn das Pulver hierbei nicht zu Staub vermahlen wird. In einer Variante ist es besonders bevorzugt, nur bei den Partikelarten der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) die Partikelgrößenverteilung auf eine engere Verteilung durch Mahlen einzustellen, bei denen die mittlere Partikelgröße größer als 1 µm, ganz besonders bevorzugt größer als 2 µm ist.

Falls ein Gemisch aus verschiedenen elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) vorliegen sollte, kann es von Interesse sein, entweder nur das Gemisch oder/und die einzelnen Partikelqualitäten getrennt zu mahlen. Die Mahlung dieser Partikel oder dieses Partikelgemisches a) ist vorzugsweise besonders stark,
25 insbesondere unter Einsatz von speziellen Mahlaggagaten. Hierbei kann es von Interesse sein, ein Mahlaggagat auszuwählen, das in der Lackindustrie normalerweise nicht eingesetzt wird, weil in der Lackindustrie meistens nur relativ schwach, nämlich üblicherweise nur ein Gemisch aus weichen oder/und harten Stoffen bzw. ein Gemisch aus polymeren oder/und anorganischen Stoffen, die nicht
30 unbedingt in Partikelform vorliegen, gemahlen wird und die Mahlbedingungen für

harte Partikel schon von daher relativ schwach sind. Geeignete Mahlaggregate und Mahlverfahren sind insbesondere aus der Pulvermetallurgie und aus der Technischen Keramik bekannt.

Vorzugsweise weist das ggf. vorhandene mindestens eine Korrosionsschutzpigment g) eine mittlere Partikelgröße auf, die ebenfalls etwa in der Größe der mittleren Partikelgröße d_{50} des Pigments a) ($d_{50} \pm 1 \mu\text{m}$) oder geringfügig darunter liegt (bis $d_{50} - 1 \mu\text{m}$). Auch diese Eigenschaften können teilweise wesentlich zur Einstellung einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung beitragen.

Im Gegensatz zu den Partikeln a) können die Korrosionsschutzpigmente f) eine begrenzte Wasserlöslichkeit oder/und wasserlösliche Anteile aufweisen. Außerdem ist es bevorzugt, daß insbesondere bei Anwesenheit von Phosphid auch mindestens ein anorganischer oder/und organischer Korrosionsinhibitor g) eingesetzt wird, wobei aber auch statt dessen mindestens ein Korrosionsschutzpigment f) hierfür ausreichend sein kann. Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsschutzpigment f) auf Basis von Phosphaten wie z.B. Aluminium-, Erdalkali- oder Zinkphosphat, oder/und auf Basis von Erdalkalicarbonat, Erdkalisilicat oder/und Erdkaliphosphosilicat.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln f) bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d_{80} im Bereich von 0,03 bis 6 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 5,5 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 5 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 4,5 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,1 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,5 μm . Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der Korrosionsschutzpartikel f) nicht größer oder nicht wesentlich größer ist als der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a).

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln f) bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,01 bis 5 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 4 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 3 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 2 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,05 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,1 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 μm . Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn die mittlere Korngröße aller Arten von Korrosionsschutzpartikeln f) genau so groß oder nicht wesentlich kleiner ist als die mittlere Korngröße der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a). Es ist bevorzugt, die Korrosionsschutzpartikel f) homogen in dem Gemisch und dem daraus entstehenden Überzug zu verteilen. Die Korrosionsschutzpartikel f) können eine Barriere für z.B. Wasserstoffionen aufbauen und verbrauchen sich bei der Korrosion nicht anders als sich opfernde Korrosionsmittel wie z. B. metallisches Mangan oder Zink. Als Teilchenform der Korrosionsschutzpigmentpartikel f) sind vor allem Plättchen bevorzugt.

Bevorzugt ist auch der Zusatz eines Korrosionsinhibitors g) z.B. auf Basis von Amiden, Aminen, Butansäurederivaten, Iminen oder/und organischen bzw. anorganischen Titanaten oder/und Zirkonaten. Die Korrosionsschutzpigmente f) und die Korrosionsinhibitoren g) sind grundsätzlich bekannt.

Insbesondere beträgt der Anteil an Korrosionsschutzpartikeln f) zum Gesamtgehalt der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung aus allen Arten der Partikel a) 0,4 bis zu 65 %, vorzugsweise mindestens 1 % bzw. bis zu 60 %, besonders bevorzugt mindestens 2 % bzw. bis zu 55 %.

Hierbei ist es vorteilhaft, wenn bei dem Gemisch die Summe der Gewichtsanteile der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung aus allen Arten der Partikel a) zur Summe der gesamten Pigmentierung $\Sigma (a) + f)$ 30 bis 99 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt sie 50 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt

mindestens 70 Gew.-% bzw. bis zu 97 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% bzw. bis zu 96 Gew.-%.

5 Ganz besonders bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikeln 0 bis 68 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln 0 bis 6 Gew.-%, der Anteil an metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln, Graphit oder/und Ruß 0 bis 16 Gew.-% und der Anteil an Korrosionsschutzpigment f) 0,5 bis 12 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Insbesondere bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen, harten Partikeln 52 bis 62 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln 0 bis 4 Gew.-%, der Anteil an metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln, Graphit oder/und Ruß 0 bis 12 Gew.-% und der Anteil an Korrosionsschutzpigment f) 1 bis 8 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das
15 Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Unter Umständen beträgt der Gehalt an Partikeln aus metallischen, weichen oder harten, elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln, Graphit oder/und Ruß mindestens 0,1 Gew.-%.

Vorzugsweise beträgt der Gesamtgehalt der Pigmentierung $\Sigma (a) + f)$ zum Gesamtgehalt an Feststoff im Naßlack 10 bis 63 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 57 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 51 Gew.-%.

Die Feststoffanteile des flüssigen Gemisches bleiben vom Naßlack über den trockenen Film bis zum fertigen, daraus hergestellten vernetzten Überzugs praktisch identisch. Daher können die Feststoffanteile, des Gemisches als gleich groß angesehen werden wie im fertigen Überzug. Falls Carbonat oder ähnliche
25 Substanzen mit gegebenenfalls flüchtigen Anteilen verwendet werden sollten, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

Darüber hinaus kann als elektrisch leitfähige bzw. halbleitende Komponente auch alternativ für mindestens eine Partikelart a) oder/und für mindestens eine leitfähige

bzw. halbleitende Verbindung c) oder/und zusätzlich hierzu mindestens eine elektrisch leitfähige bzw. halbleitende polymere Verbindung b) zugesetzt werden, z.B. mindestens ein leitfähiges Polymer wie z.B. Polyanilin(e), Polypyrrol(e), Polythiophen(e) oder/und deren Derivat(e). Der Anteil der Verbindungen b) kann im Bereich von 0 bis 40 Gew-% im Gemisch bezogen auf den Feststoffgehalt im Naßlack liegen, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 12 Gew.-%, bis zu 8 Gew.-% oder weniger als 5 Gew.-%. Die Verwendung von sogenanntem leitfähigem Polymer hat die Vorteile, daß die Beschichtung verschleißärmer oder weitgehend verschleißfrei gestaltet werden kann, da damit ebenso wie mit den Verbindungen c) ein geringerer Anteil an Partikeln verwendet werden kann, ohne dass die damit erzeugte Beschichtung eine geringere elektrische Leitfähigkeit aufweisen muss. Außerdem kann die Beschichtung aufgrund des Austausches eines Teils der im Vergleich zu organischen Substanzen erheblich härteren Partikel auch elastischer und hafter gestaltet werden, da diese Substanzen teilweise besser in die polymere Matrix eingebunden werden können als Partikel. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls durch Zusatz der Verbindungen c) alternativ oder zusätzlich zu den Verbindungen b) erzielen bzw. auf diese Weise noch weiter verstärken.

Darüber hinaus kann als elektrisch leitfähige bzw. halbleitende Komponente auch alternativ für mindestens eine Partikelart a) oder/und für mindestens eine leitfähige bzw. halbleitende polymere Verbindung b) oder/und zusätzlich hierzu mindestens eine elektrisch leitfähige bzw. halbleitende Verbindung c) zugesetzt werden, insbesondere eine organische Verbindung, z.B. mindestens ein tertiäres Amin, eine Ammoniumverbindung oder/und deren Derivate. Der Anteil der Verbindungen c) kann im Bereich von 0 bis 40 Gew-% im Gemisch bezogen auf den Feststoffgehalt im Naßlack betragen, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 12 Gew.-% oder bis zu 8 Gew.-%.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann es in bestimmten Ausführungsvarianten vorteilhaft sein, daß ein Gehalt an organischem Gleitmittel wie z.B. auf Basis von Polyethylenwachs, Ethylenoxid, Polypropylen oder/und Paraffin zugesetzt wird. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Gemisch nicht
5 mehr als 1,5 Gew.-% an Wachs oder/und an Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften enthalten, insbesondere nicht mehr als 0,6 oder 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Naßlacks, besonders bevorzugt kein Wachs und keine Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften. Diese Substanzen führen oft bereits bei Gehalten zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% zu einer Beeinträchtigung der Adhäsion bzw. Kohäsion mit nachträglich aufgetragenen Beschichtungen wie z.B. weiteren Lackschichten bzw. Klebstoffen wie z.B. Epoxidharzklebstoffen bzw. Klebstoffen von Klebefolien. Insbesondere dann, wenn nicht geklebt werden sollte, kann der Anteil an organischem Gleitmittel auch erhöht sein.

Als Bindemittel sind grundsätzlich alle Arten der bekannten Bindemittel bzw.
15 Bindemittel-Systeme einsetzbar, insbesondere solche, die eine gute Wasserfestigkeit, Beständigkeit gegen organische Lösemittel (Methyl-Ethyl-Keton-Beständigkeit), Alkalifestigkeit, Elastizität und Haftfestigkeit zum Substrat ermöglichen, insbesondere Bindemittel-Systeme mit einem Bindemittel auf Basis von Acrylat, Epoxid, Polyester, Isocyanat, Isocyanurat bzw. Melaminharz. Für die Beschichtung von Blechen auf schnell laufenden Bandanlagen ist es vorteilhaft, besonders reaktive Bindemittel-Systeme einzusetzen, gegebenenfalls solche, die bei Temperaturen unter 250 °C PMT oder sogar unter 200 °C PMT weitgehend oder vollständig auf der Bandanlage aushärten können. Der Gehalt an Bindemittel(n) einschließlich des oder der gegebenenfalls enthaltenen
25 Reaktivverdünner(s) oder/und Vernetzer(s) kann in sehr weiten Bereichen variiert werden, insbesondere im Bereich von 10 bis 90 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt im Naßlack, vorzugsweise im Bereich von 12 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 14 bis 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 16 bis 42 Gew.-%. Je dünner die getrocknete Beschichtung ist, desto geringer
30 kann ihr Partikelgehalt sein.

Zur teilweisen oder vollständigen Aushärtung können die grundsätzlich bekannten Systeme bzw. Verbindungen eingesetzt werden. Einerseits kann dies eine chemische Vernetzung, gegebenenfalls unter Deblockierung eines berkappten (=blockierten) Härters oder zusätzlich gegebenenfalls induziert durch Wärme erfolgen. Andererseits kann die Vernetzung radikalisch durch harte Strahlen wie Elektronenstrahlen oder unter Verwendung von Photoinitiatoren und energiereicher Strahlung wie z.B. UV-Licht erfolgen. Hieran kann sich optional an die radikalische Härtung bei Zusatz von mindestens einem Isocyanat auch eine chemische Nachvernetzung anschließen. Als die mindestens eine nachvernetzende Verbindung d) kann hierzu mindestens eine ausgewählt aus z.B. Isocyanaten, blockierte Isocyanaten, Isocyanuraten, Melaminharzen oder/und deren Derivate eingesetzt werden. Photoinitiator(en) kann/können, soweit anwesend, in einem Gehalt im Gemisch im Bereich von 0,2 bis 18 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt im Naßlack enthalten sein, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 8 Gew.-%.

Als weitere Additive können z.B. Benetzungsmittel, Biozide, Effektpigmente, Farbpigmente, farblose oder weiße Pigmente, Farbstoffe, Entschäumer, Haftvermittler, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Polymerisationsinhibitoren, Silane, Siloxane, Suspendierungsmittel, Tenside oder/und Vernetzer zugegeben werden. Der Gehalt an Additiv(en) e) einschließlich des oder der gegebenenfalls enthaltenen Photoinitiators/Photoinitiatoren kann in weiten Bereichen variiert werden, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt im Naßlack, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 10 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 bis 8 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann einerseits mit Wasser oder/und mindestens einem organischen Lösemittel versetzt werden, andererseits kann der Anteil an Wasser oder/und organischem Lösemittel zum Teil oder gänzlich durch Monomere als Reaktivverdünner ersetzt werden.

Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage, das dadurch gekennzeichnet sein ist, daß ein erfindungsgemäßes Gemisch auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete Unterlage aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird, wodurch eine Beschichtung hergestellt wird, deren durchschnittliche Schichtdicke im trockenen Zustand nicht mehr als 6 µm beträgt.

Hierbei ist es bevorzugt, daß die durchschnittliche Schichtdicke im trockenen Zustand im Bereich von 0,2 bis 6 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 5,8 µm, ganz besonders bevorzugt von mindestens 1,5 µm bzw. 2 µm bzw. höchstens von 5,6 bzw. 5,2 µm liegt. Insbesondere kann die durchschnittliche Schichtdicke im trockenen Zustand bei etwa 2,4 µm, bei etwa 2,8 µm, bei etwa 3,2 µm, bei etwa 3,6 µm, bei etwa 3,9 µm, bei etwa 4,2 µm, bei etwa 4,6 µm, bei etwa 4,9 µm, bei etwa 5,2 µm oder bei etwa 5,6 µm liegen.

- 15 Vorzugsweise sind alle Komponenten des Gemisches nach dem Trocknen im teilweise oder/und vollständig ausgehärteten Zustand gegenüber Wasser und schwache alkalische Medien beständig.

Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere durch Auftrakteln, Aufwalzen, Sprühen oder/und Spritzen erfolgen. Ein derartiger Auftrag erfolgt vorzugsweise auf einem Band, das vorbeschichtet sein kann. Bei einem Auftrag auf Teile ist das Spritzen besonders bevorzugt. Der Auftrag soll möglichst gleichmäßig aufgetragen werden und von möglichst gleicher Dicke erfolgen.

- 25 Das Gemisch kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 bis 320 °C getrocknet werden, wobei auch eine Lufttrocknung bei Raumtemperaturen oder nur wenig erhöhten Temperaturen genutzt werden kann. Soweit die Vernetzung bei relativ niedrigen Temperaturen ein Bindemittelgemisch für einen ausreichend chemisch stabilen Überzug gewährleistet, ist ein Einbrennen bei meistens hoher Temperatur nicht unbedingt erforderlich. Das Einbrennen eines thermisch

vernetzenden Polymersystems kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 100 bis 320 °C durchgeführt werden. Es kann auch eine thermische Vernetzung mit einer radikalisch initiierten Vernetzung kombiniert werden, was insbesondere hilft, besonders hohe Vernetzungsgrade zu erzeugen. Insbesondere eine thermische Nachvernetzung nach der radikalisch initiierten Vernetzung ist hierbei vorteilhaft. Dem Fachmann sind die Vernetzungsarten, ihre Kombination und die ihr zugrundeliegenden Polymersysteme ausreichend bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden. Denn es ist vorteilhaft, wenn die Partikel des Graphits oder/und die Aggregate aus vielen zusammenhängenden bzw. zusammengebackenen Einzelteilchen in ihrer Größe, die vorzugsweise deutlich größer ist als die der elektrisch leitfähigen, harten Partikel, halbwegs, weitgehend oder gänzlich erhalten bleiben und möglichst nur zum Untermischen geringfügig an Größe verlieren. Vorteilhaft ist, wenn auch diese Partikel möglichst homogen insbesondere im organischen Bindemittelsystem verteilt werden. Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann auf Bändern, Blechen, Teilen und Verbundkomponenten aus mindestens zwei Teilen, die z.B. durch Clinchen, Kleben oder/und Schweißen verbunden sind, erfolgen. Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere auf den schnell laufenden Bandanlagen wie z.B. Verzinkungsanlagen oder/und Coil-Coating-Anlagen, auf Tafelblechanlagen bzw. in der Teilefertigung, in der Montage bzw. im Reparaturbereich erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) nicht wesentlich größer, nicht größer oder nur ein wenig kleiner als die durchschnittliche Dicke des Überzuges sein. Vorteilhafterweise liegt der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden,

harten Partikel a) im Bereich von $\pm 3 \mu\text{m}$, insbesondere im Bereich von $\pm 2 \mu\text{m}$, im Bereich von $\pm 1 \mu\text{m}$, um die mittlere Dicke der erfindungsgemäßen Schweißprimerbeschichtung, mikroskopisch gemessen mit an einem Querschliff. Besonders bevorzugt ist, daß dieser Partikelgrößendurchgangswert d_{99} etwas
5 kleiner ist (d_{99} bis zu 2,5, 1,5 oder $0,8 \mu\text{m}$ kleiner) als die mittlere Dicke der erfindungsgemäßen Schweißprimerbeschichtung.

Es ist bevorzugt, daß bei einer mittleren Dicke der erfindungsgemäßen Schweißprimerbeschichtung von z.B. $5 \mu\text{m}$ der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) im Bereich von $5,5$ bis $4 \mu\text{m}$ liegt und bei z.B. $3 \mu\text{m}$ Dicke der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) im Bereich von $3,5$ bis $2 \mu\text{m}$ liegt ($d_{99} + 1$ bzw. $- 2 \mu\text{m}$ bzw. $d_{99} + 0,6$ bzw. $- 1,2 \mu\text{m}$). Der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) ist vorzugsweise geringfügig kleiner als die mittlere Dicke des
15 trockenen gehärteten Überzuges.

Der elektrische Widerstand einer erfindungsgemäßen Beschichtung wird vorteilhafterweise an einem einseitig beschichteten Stahl gemessen, bei dem entweder nur die erfindungsgemäße Beschichtung oder eine Beschichtungsabfolge aus jeweils einer Zink- oder Zinklegierungsschicht, einer Vorbehandlungsschicht und einer Schweißprimerschicht auf dem Stahlblech aufgetragen ist.

Die erfindungsgemäße Beschichtung weist bei Messung des Durchgangswiderstandes eines einseitig mindestens mit einer Schweißprimerschicht versehenen und ggf. auch vorher mit z.B. Zink oder/und einer Vorbehandlung beschichteten Bleches mit einer Laborapparatur
25 entsprechend DVS-Merkblatt 2929 vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens $1000 \text{ m}\Omega$ auf, besonders bevorzugt von höchstens $300 \text{ m}\Omega$, ganz besonders bevorzugt von höchstens $80 \text{ m}\Omega$.

Die elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikel a) weisen verwendet als einzige Partikel in einer polymeren Matrix mit einem Gehalt an Partikeln a) von 15 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt im weitgehend ausgehärteten Zustand homogen eingebunden in eine entsprechende polymere Basis wie eine polymere Primerzusammensetzung vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens $2 \times 10^5 \Omega$, vorzugsweise von höchstens $2 \times 10^4 \Omega$, gemessen nach DIN 53596 auf für einen Einsatz ohne Widerstandsschweißen und vorzugsweise einen elektrischen Widerstand von höchstens $2 \times 10^4 \Omega$, besonders bevorzugt von höchstens $1 \times 10^4 \Omega$, ganz besonders bevorzugt von höchstens $2 \times 10^3 \Omega$, insbesondere von höchstens $2 \times 10^2 \Omega$, auf für einen Einsatz mit Widerstandsschweißen, wobei die mittlere Schichtdicke vorzugsweise im Bereich von 3 bis 6 μm gehalten wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das auf die Unterlage aufgetragene Gemisch getrocknet, eingebrannt, radikalisch bestrahlt oder/und erhitzt werden, um einen gut vernetzten, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzug auszubilden. Bei einem Gehalt an nachvernetzenden Verbindungen kann hiermit aufgrund thermischer Anregung auch noch eine stärkere Nachvernetzung erzielt werden, insbesondere, wenn vorher eine Vernetzung mit radikalischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, initiiert wurde. Die Pigmentierung liegt in der polymeren Matrix gut verteilt vorzugsweise vor. Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn der Vernetzungsgrad der polymeren Matrix mindestens 70 % beträgt, vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %. Der Vernetzungsgrad kann bei thermisch härtenden Polymersystemen zum Teil auch über die Einbrenntemperatur und -dauer oder/und über den Gehalt an Katalysatoren eingestellt werden.

Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße Beschichtung auf einem Stahlblech so korrosionsbeständig ist, daß mindestens 10, vorzugsweise mindestens 16, besonders bevorzugt mindestens 20 Zyklen eines

Korrosionsschutz-Wechseltests nach VDA 621-415 ohne Auftreten von Rotrost überstanden werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Überzug mit einer durchschnittlichen Dicke von weniger als 6 µm, insbesondere von weniger als 5 µm, vorzugsweise von weniger als 4 µm und besonders bevorzugt von weniger als 3 µm hergestellt werden, gemessen im trockenen Zustand mikroskopisch an einem Querschliff.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Gemisch frei oder im wesentlichen frei sein von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von PTFE, Silicon oder/und Öl, frei sein von anorganischen oder/und organischen Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie z.B. Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel. Vorzugsweise werden alle oder die meisten dieser Substanzen nicht absichtlich zugegeben. Säuren könnten u.U. die Wasseraufnahme des Überzugs erhöhen. Organische Korrosionsinhibitoren sollten vorzugsweise nicht überdosiert zugesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Unterlage aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer Legierung bestehen und gegebenenfalls vorbeschichtet sein und insbesondere aus einem Blech aus Aluminium, aus einer Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl bestehen wie z.B. Automobilstählen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht werden. Die mindestens eine Vorbehandlungsbeschichtung kann hierbei insbesondere eine sein auf Basis von oder mit einem Gehalt an jeweils mindestens einer Silicium-, Titan- oder/und Zirkoniumverbindung, auf Basis einer Komplexfluoridverbindung wie z.B. auf Basis TiF_6 , auf Basis einer Phosphatierung, auf Basis einer alkalischen Passivierung wie mit einem Gehalt an mindestens einem Metalloxid wie z.B. eine Passivierung auf Basis von Aluminium- Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Nickel- oder/und

Zinkoxid oder/und auf Basis einer Polymer, feinste Partikel und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung von mindestens einem IIIB/IVB-Element wie z.B. La, Y, Lanthanide wie Ce usw., Ti, Zr, Hf oder/und Phosphat enthaltenden Vorbehandlungsbeschichtung.

- 5 Ferner wird die Aufgabe gelöst mit einem Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Überzug hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Gemisch oder/und hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

10 Der erfindungsgemäße Überzug kann als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Schutz anstelle einer Hohlraumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau, verwendet werden.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

- 15 Die folgenden Beispiele (B), die in den Tabellen wiedergegeben sind, erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Gemisches, Verfahrens und Überzuges.

20 Die Versuche für die erfindungsgemäßen Beispiele und für die Vergleichsbeispiele wurden weitgehend mit den in der Lackindustrie üblichen Rohstoffen, Aggregaten und Verfahrensschritten durchgeführt, wenn von einzelnen Pigmenten und einzelnen Mahlverfahren abgesehen wird.

Bei der Herstellung der Gemische wurden alle Bindemittel vorgelegt, mit organischem Lösemittel oder/und Wasser verdünnt, anschließend die Additive und die Korrosionsschutzpigmente zugesetzt und das vorliegende Gemisch vermahlen.

25 Danach wurden die gegebenenfalls bereits gesondert gemahlenen Partikel a) zugegeben und gründlich mit einem Dissolver dispergiert. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen wurden die Phosphide vor der Zugabe zu dem

Gemisch gesondert stark gemahlen, so daß der Durchgangswert d_{80} der einzelnen Partikelgrößenverteilungen der verschiedenen Partikelarten zu den Beispielen mit einer durchschnittlichen Trockenschichtdicke von etwa 5 μm im Bereich von 4,2 bis 4,9 μm betrug, zu den Beispielen mit einer durchschnittlichen Trockenschichtdicke von etwa 3 μm jedoch im Bereich von 2,3 bis 2,8 μm betrug. Mit Wasser oder/und organischem Lösemittel wurde schließlich die Viskosität auf eine Durchlaufzeit im Durchlaufbecher im Bereich von 30 bis 60 s nach ISO/2431 (5 mm) eingestellt. Der Auftrag dieses Gemisch erfolgte mittels Laborcoater oder Aufziehrakel auf feuerverzinkte bzw. elektrolytisch verzinkte, danach vorbehandelte Bleche von weniger als 1 mm Dicke. Die derart beschichteten Bleche wurden bei 80 °C getrocknet und im Falle thermisch vernetzender Systeme bei Temperaturen von etwa 160 °C PMT bei den Beispielen 1 bis 12 bzw. von 240 °C PMT bei den Beispielen 13 bis 24 eingebrannt. Im Falle von strahlungshärtenden Systemen wurde die Härtung mit UV-Strahlung initiiert. Die nachvernetzende Verbindung wurde gegebenenfalls unmittelbar vor dem Beschichten zugesetzt und durch Erhitzen auf Temperaturen von ca. 100 °C zur weiteren Vernetzung angeregt.

Die Zusammensetzungen in Tabelle 1 sind berechnet auf 100 Gewichtsteile aus den Feststoffgehalten der verschiedenen Zusätze einschließlich zugesetztem Wasser und organischem Lösemittel (Naßlack). Die Tabelle zeigt die Vielfalt von Zusammensetzungen mit unterschiedlichen Bindersystemen und unterschiedlichen Pigmentarten und -anteilen auf. Tabelle 2 gibt die Eigenschaften der mit den Gemischen der Tabelle 1 hergestellten Überzüge wieder.

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments gemessen, wobei unter Zugabe einer Stichprobe der zu messenden Partikel und von ein bis zwei kleinen Tropfen Tensidgemisch (Pril®) zu deionisiertem Wasser eine Suspension eingestellt wurde, wobei diese Suspension zusätzlich unter Ultraschalleinwirkung mit der im Gerät eingebauten Ultraschallquelle zuerst von ca. 80 % Intensität über ca. 5 s und danach von ca. 30 % Intensität über ca. 25 s dispergiert wurde. Zur Einstellung der Suspension und

zur Messung wurde eine Pumpeneinstellung von ca. 50 % und eine Rührereinstellung von ca. 40 % gewählt, und die Messung erfolgte in der Einstellung "obscuration" (ca. 20 %).

Die Versuche zeigen, daß die Optimierung der erfindungsgemäßen Beschichtung zwischen Umformbarkeit, Verschleißarmut beim Umformen, chemischer Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit beim Widerstandsschweißen keineswegs einfach ist. Während die Zusätze an sehr weichen oder weichen, anorganischen, gleitfähigen, elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln einschließlich Legierungspartikeln bzw. an metallischem Zink die Umformbarkeit verbessern helfen, kann gerade ein Gehalt an metallischen Partikeln wie metallischem Zink, Graphit oder/und Ruß die Korrosionsbeständigkeit zum Teil deutlich heruntersetzen. Die jeweilige elektrische Leitfähigkeit und die Anteile der verschiedenen Arten an Partikeln a) bestimmen die Schweißbarkeit wesentlich mit, wobei die elektrische Leitfähigkeit bei besonders dünnen Filmen einen etwas geringeren Stellenwert hat. Der Übergang von Zink auf Legierungen bzw. auf Kupfer bringt wesentliche Verbesserungen in der Korrosionsbeständigkeit. Ein (teilweiser) Ersatz von Eisenphosphid verringert teilweise die Härte und gegebenenfalls auch die Festigkeit der Beschichtung, kann aber bezüglich elektrischer Leitfähigkeit und Festigkeit der Beschichtung leicht anderweitig ausgeglichen werden. Somit werden viele Alternativen aufgezeigt, besonders dünne Beschichtungen für starke Umformungen bereitzustellen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Beispiele bezogen auf Feststoffgehalte im Naßlack

Beispiele	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24
thermische Bindemittel												
1.a. Halbfestes Epoxidharz	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
1.b. Emulgiertes HDI, verkappt	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Additive: Entschäumer und Netzmittel												
2.a. Polysiloxan	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2.b. Carbonsäurepolymer	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
elektrisch leitfähige bzw. halbleitende Elemente/Verbindungen												
3.a. Eisenphosphid	27,50	-	-	-	20,00	-	25,00	-	-	-	17,50	-
3.b. Kupfer	-	27,50	-	-	10,00	7,50	-	25,00	-	-	7,50	6,00
3.c. Aluminiumlegierung	-	-	27,50	-	-	10,00	-	-	25,00	-	-	7,50
3.d. tert. Amin * Polyanilininderivat	-	-	-	27,50	-	* 10,00	-	-	-	25,00	-	* 7,50
3.e. Zinklegierung	30,00	30,00	30,00	30,00	27,50	30,00	27,50	27,50	27,50	27,50	25,00	25,00
Korrosionsschutzpigmente												
4.a. Ca-modifiziertes Silicatpigment	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
4.b. Alkylammoniumsalz	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Lösemittel												
5.a. Gesamtgehalt org. Lösemittel	22,35	22,35	22,35	22,35	22,35	22,35	25,35	25,35	25,35	25,35	27,85	31,85

Beispiele	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	B 32	B 33	B 34	B 35	B 36
UV-Bindemittel, ggf. mit Nachvernetzung												
1.a. Urethanacrylat, radikalisch härtend	15,00	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
1.b. Polyfunktionelles Isocyanurat auf Basis von HDI	-	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Additive												
2 a. Polysiloxan	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
2 b. 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
2 c. Bis(2,6-dimethoxybenzyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
elektrisch leitfähige bzw. halbleitende Elemente/Verbindungen												
3.a. Eisenphosphid	27,50	-	-	-	20,00	-	25,00	-	-	-	17,50	-
3.b. Kupfer	-	27,50	-	-	10,00	7,50	-	25,00	-	-	7,50	6,00
3.c. Aluminiumlegierung	-	-	27,50	-	-	10,00	-	-	25,00	-	-	7,50
3.d. tert. Amin * Polyanilinderivat	-	-	-	27,50	-	* 10,00	-	-	-	25,00	-	* 7,50
3.e. Zinklegierung	30,00	30,00	30,00	30,00	27,50	30,00	27,50	27,50	27,50	27,50	25,00	25,00
Korrosionsschutzpigmente												
4.a. Ca-modifiziertes Silicatpigment	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Lösemittel												
5.a. Gesamtgehalt org. Lösemittel	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	22,50	25,75	25,75	25,75	25,75	28,25	32,25

Tabelle 2: Eigenschaften der erfindungsgemäßen Überzüge bei Variation der Schichtzusammensetzung, bei 160 bzw. 240° C PMT

Eigenschaften	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
Trockenfilmdicke in µm	5	5	5	5	5	5	3	3
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	hoch	hoch	gering	hoch	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	8,6	8,4	8,6	8,2	8,8	8,4	9,2	9,0
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	sehr hoch	hoch	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	80/20	60/40	50/50	50/50	50/50	40/60	100/0	90/10
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	keine	leichte Risse	keine	keine	leichte Risse	keine	keine
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	außerord. gering	außerord. gering

Eigenschaften	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16
Trockenfilmdicke in µm	3	3	3	3	5	5	5	5
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	gering	hoch	sehr hoch	gering	hoch	hoch	mittel	gering
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	8,6	8,5	8,8	7,8	9,0	8,4	8,4	8,2
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	gering	sehr hoch	sehr hoch	hoch	hoch	hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	40/60	40/60	60/40	30/70	90/10	50/50	30/70	30/70
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	leichte Risse	keine	keine	leichte Risse	keine	keine	leichte Risse	leichte Risse
Fehlstellen beim Verpressen	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	keine	keine	keine	keine	keine	leichtes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	sehr gering	gering	gering	gering	gering	gering	gering	sehr gering

Eigenschaften	B 17	B 18	B 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24
Trockenfilmdicke in µm	5	5	3	3	3	3	3	3
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	hoch	hoch	sehr hoch	hoch	mittel	gering	sehr hoch	sehr gering
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	9,0	7,8	9,4	8,4	8,8	7,9	9,0	7,4
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	hoch	hoch	hoch	gering	sehr hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	40/60	30/70	90/10	40/60	20/80	20/80	50/50	30/70
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	leichte Risse	keine	keine	leichte Risse	keine	keine	leichte Risse
Fehlstellen beim Verpressen	keine	leichtes Ablösen	keine	keine	leichtes Ablösen	leichtes Ablösen	keine	leichtes Ablösen
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	gering	sehr gering	gering	gering	gering	gering	gering

Eigenschaften	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	B 32
Trockenfilmdicke in μm	5	5	5	5	5	5	3	3
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	hoch	hoch	gering	gering	hoch	gering	sehr hoch	hoch
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	9,4	9,0	7,9	7,8	8,7	8,2	8,9	9,0
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	hoch	hoch	gering	hoch	hoch	hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	80/20	50/50	40/60	20/80	40/60	50/50	100/0	40/60
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	keine	keine	leichte Risse	leichte Risse	keine	keine	keine	keine
Fehlstellen beim Verpressen	keine	keine	keine	leichtes Ablösen	keine	keine	keine	keine
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	gering	gering	gering	gering	gering	sehr gering	gering

Eigenschaften	B 33	B 34	B 35	B 36
Trockenfilmdicke in µm	3	3	3	3
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	gering	gering	sehr hoch	gering
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	7,2	8,6	9,2	8,8
Mechanische Festigkeit des Überzugs	hoch	gering	hoch	hoch
Verklebbarkeit durch Schältest mit Epoxidharzkleber visuell: Adhäsions- / Kohäsionsbruch	30/70	50/50	60/40	30/70
Fehlstellen nach dem Umformen bei Biegung über eine Kante	leichte Risse	keine	keine	keine
Fehlstellen beim Verpressen	leichtes Ablösen	keine	keine	keine
Werkzeugverschleiß beim Verpressen	gering	gering	gering	gering

Patentansprüche

1. Gemisch zum Aufbringen eines dünnen polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungsschicht vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch A) einen Gehalt an elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Elementen/Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe von a) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln mit einer Partikelgrößenverteilung mit einem d_{80} -Durchgangswert $\leq 6 \mu\text{m}$, gemessen mit einem Mastersizer vom Typ S der Fa. Malvern Instruments, wobei jedoch nicht nur elektrisch leitfähige oder/und halbleitende Substanzen auf Basis nur von Partikeln von Eisenphosphid oder/und metallischem Zink sowie gegebenenfalls von bis zu 5 Gew.-% von Graphit oder/und Molybdändisulfid verwendet werden, von b) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden polymeren Verbindungen wie z. B. Polyanilinen bzw. deren Derivaten und von c) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Amin- oder/und Ammonium-haltigen Verbindungen enthält sowie B) mindestens ein Bindemittel gegebenenfalls einschließlich Reaktivverdünner(n) und C) jeweils mindestens einen Vernetzer oder/und mindestens einen Photoinitiator sowie D) gegebenenfalls auch jeweils mindestens eine Komponente ausgewählt aus d) nachvernetzenden Verbindungen wie z.B. Isocyanaten, blockierten Isocyanaten, Isocyanuraten, Melaminharzne oder/und deren Derivaten, e) Additiven, f) Korrosionsschutzpigmenten wie z.B. Phosphaten, Phosphosilicaten oder/und Silicaten, g) nicht in Partikelform vorliegenden Korrosionsinhibitoren sowie gegebenenfalls E) organisches Lösemittel oder/und Wasser, wobei die Summe der Gewichtsanteile aller leitfähigen oder/und halbleitenden Elemente/Verbindungen A) 0,5 bis 70 Gew.-% beträgt und der Gehalt an den elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln a) hiervon mit einer

Partikelgrößenverteilung mit einem d_{80} -Durchgangswert $\leq 6 \mu\text{m}$ 0 bis 60 Gew.-% bezogen jeweils auf den Naßlack bezogen beträgt.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Gewichtsanteile der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung a) zur Summe der gesamten Pigmentierung $\Sigma (a) + f)$ 30 bis 99 Gew.-% beträgt.
3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikeln a) eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,1 bis 4,5 μm aufweist, insbesondere im Bereich von 0,2 bis 3,5 μm .
4. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d_{80} im Bereich von 1 bis 25 μm aufweist.
5. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,1 bis 20 μm aufweist.
6. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel einschließlich Legierungspartikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d_{80} im Bereich von 0,05 bis 6 μm aufweisen.
7. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel einschließlich Legierungspartikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,01 bis 10 μm aufweisen.

8. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzpartikel f) bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,01 bis 5 μm aufweisen.
- 5 9. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzpartikel f) bei der Zugabe zu dem Gemisch der Partikelgrößendurchgangswert d_{80} im Bereich von 0,03 bis 6 μm aufweisen.
10. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) Substanzen auf Basis von Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen mit oder von Spinellen wie z.B. Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , FeMn_2O_4 oder/und weiteren Substanzen auf Basis von Boriden, Carbiden, Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Silicaten, Siliciden bzw. elektrisch leitfähig beschichteten Partikeln oder/und deren Mischung bzw. deren gemeinsamer Verbindung, und daß
15 gegebenenfalls weitere metallische Partikel einschließlich Legierungspartikeln, Graphit oder/und Ruß enthalten sind, wobei die metallischen Partikel einschließlich Legierungspartikeln ausgewählt sind aus Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Molybdän, Nickel, Niob, Silber, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn, Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel-, Niob-, Silber-, Tantal-, Titan-, Vanadium-, Wolfram-, Zink- oder/und Zinnhaltigen Legierungen.
- 20 11. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 10 Gew.-% der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) Oxide oder/und Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal,
25 Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn sind.
12. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel vorwiegend oder gänzlich aus Graphit, Sulfid, Selenid oder/und Tellurid bestehen, insbesondere

aus Graphit, Antimon-haltigem Sulfid, Zinn-haltigem Sulfid, Molybdän-haltigem Sulfid oder/und Wolfram-haltigem Sulfid.

13. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine elektrisch leitfähige bzw. halbleitende polymere Verbindung b) enthält, z.B. mindestens ein leitfähiges Polymer wie z.B. Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen oder/und dessen/deren Derivat(e).

14. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine elektrisch leitfähige bzw. halbleitende Verbindung c) enthält, z.B. mindestens ein tertiäres Amin, eine Ammoniumverbindung oder/und dessen/deren Derivat(e).

15. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nicht mehr als 1,5 Gew.-% an Wachs oder/und an Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften enthält.

16. Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 15 auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete Unterlage aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird, wodurch eine Beschichtung hergestellt wird, deren durchschnittliche Schichtdicke im trockenen Zustand nicht mehr als 6 µm beträgt, gemessen im trockenen Zustand mikroskopisch an einem Querschliff.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die gleitfähigen sehr weichen oder weichen Partikel wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) für sich vermahlen werden.

- 5 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einem Gemisch hergestellt wird, bei dem die Mischung aus allen Arten von Partikeln a) einen Partikeldurchgangswert d_{80} aufweist, der nicht größer ist als die Schichtdicke der damit hergestellten trockenen Beschichtung.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß beim Mahlen der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) vorwiegend das Überkorn zerkleinert wird, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung entsteht.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden, harten Partikel a) nicht wesentlich größer, nicht größer oder nur ein wenig kleiner ist als die durchschnittliche Dicke des Überzuges.
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das auf die Unterlage aufgetragene Gemisch getrocknet, eingebrannt, radikalisch bestrahlt oder/und erhitzt wird, um einen gut vernetzten, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzug auszubilden.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überzug mit einer Dicke von weniger als 10 μm , insbesondere weniger als 8 μm , vorzugsweise weniger als 6 μm und besonders bevorzugt von weniger als 4 μm hergestellt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch frei oder im wesentlichen frei ist von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von PTFE, Silicon oder Öl, anorganischen oder/und organischen Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie
- 25 Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer

Legierung besteht und ggf. vorbeschichtet ist, insbesondere aus einem Blech bestehend aus Aluminium, aus einer Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl wie z.B. Automobilstählen.

5 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht wird.

27. Polymere und anorganische Partikel enthaltender, elektrisch leitfähiger Überzug hergestellt mit einem Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder/und hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 26.

28. Verwendung des Überzugs nach Anspruch 27 als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Reparaturbeschichtungsmaterial, als Schutz anstelle einer Hohlraumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau.

15

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Gemisch zum Aufbringen eines insbesondere nur bis zu 6 µm dünnen, polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Überzugs auf eine Unterlage, wobei das Gemisch A) einen Gehalt an elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Elementen/Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe von a) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Partikeln mit einer Partikelgrößenverteilung mit einem d_{80} -Durchgangswert $\leq 6 \mu\text{m}$, von b) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden polymeren Verbindungen und von c) elektrisch leitfähigen oder/und halbleitenden Amin- oder/und Ammonium-haltigen Verbindungen enthält sowie B) mindestens ein Bindemittel gegebenenfalls einschließlich Reaktivverdünnern und C) jeweils mindestens einen Vernetzer oder/und mindestens einen Photoinitiator sowie D) gegebenenfalls auch jeweils mindestens eine Komponente ausgewählt aus d) nachvernetzenden Verbindungen, e) Additiven, f) Korrosionsschutzpigmenten, g) nicht in Partikelform vorliegenden Korrosionsinhibitoren sowie gegebenenfalls E) organisches Lösemittel oder/und Wasser, wobei die Summe aller leitfähigen oder/und halbleitenden Elemente/Verbindungen A) 0,5 bis 70 Gew.-% beträgt und der Gehalt an Partikeln a) 0 bis 60 Gew.-% beträgt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen eines Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzugs auf einer Unterlage sowie ferner einen Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, elektrisch leitfähigen oder halbleitenden Überzug.